

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-163803

(43)Date of publication of application : 14.09.1984

(51)Int.Cl. H01F 1/08

C22C 38/10

(21)Application number : 58-037897

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS
CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1983

(72)Inventor : MATSUURA YUTAKA
SAGAWA MASATO
FUJIMURA SETSUO

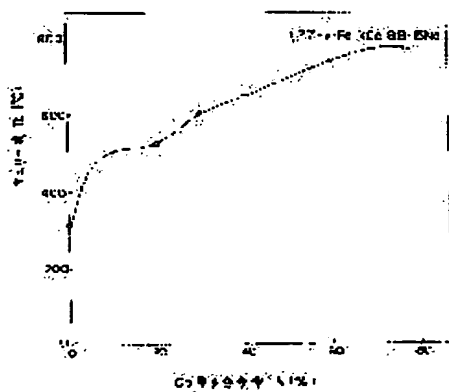
(54) PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To heighten Curie point of a composed alloy and improve the temperature characteristics by replacing a part of Fe which is a main component of an FeBR ternary magnet with Co.

CONSTITUTION: A permanent magnet which is a sintered body of a magnetic anisotropic material is composed of following components (% means atomic percentage): 8W30% of R (R means at least one of rare-earth group elements including Y.), 2W28% of B, at least one of elements X (less than 3.5% of Cu, less than 2.0% of S, less than 4.0% of C and less than 3.5% of P) whose total atomic percentage is less than 4.0%, less than 50% (but not 0%) of Co and the remainder of Fe and impurities unavoidable for manufacture. With this

constitution, an alloy which has Tc of arbitrary value between 400W800°C can be obtained by controlling Co quantity for replacement.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—163803

⑬ Int. Cl.³
H 01 F 1/08
C 22 C 38/10

識別記号

庁内整理番号
7354—5E
7147—4K

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 永久磁石

⑯ 特 願 昭58—37897
⑰ 出 願 昭58(1983)3月8日
⑱ 発 明 者 松浦裕
大阪府三島郡島本町江川2丁目
15—17住友特殊金属株式会社山
崎製作所内
⑲ 発 明 者 佐川真人
大阪府三島郡島本町江川2丁目

15—17住友特殊金属株式会社山
崎製作所内
⑳ 発 明 者 藤村節夫
大阪府三島郡島本町江川2丁目
15—17住友特殊金属株式会社山
崎製作所内
㉑ 出 願 人 住友特殊金属株式会社
大阪市東区北浜5丁目22番地
㉒ 代 理 人 弁理士 加藤朝道

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

原子百分比において8～30%のR(但しRはYを包含する希土類元素の少くとも一種)、2～28%のB、下記元素Xの1種又は2種以上(但し2種以上含有の場合合計4.0%以下)、Co5.0%以下(但しCo0.0%を除く)及び残部Fe。及び製造上不可避の不純物から成る、磁気異方性焼結体であることを特徴とする永久磁石:

Xは、Cu 3.5%以下、S 2.0%以下、C 4.0%以下及びP 3.5%以下。

3. 発明の詳細な説明

本発明は希土類・鉄・コバルト・ホウ素系永久磁石材料に関する。

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、大型コンピュータの周辺端末機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子機器の小型化、高効率

化の要求にともない、永久磁石材料はますます高性能化が求められるようになった。

現在の代表的な永久磁石材料はアルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。最近のコバルトの原料事情の不安定化にともない、コバルトを20～30重量%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50～65重量%も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で、付加価値の高い磁気回路に多く使われるようになった。

しかしながら、さらに従来以上のコストパフォーマンスを有し資源的にできる限り豊富な元素を用いた永久磁石の実現が望まれていた。

即ち、本発明は、室温以上で良好な磁気特性及び実用上十分高いキュリー点を有し、任意の形状・実用寸法に成形でき、磁化曲線の角形性が高く、

さらに磁気異方性を有する実用永久磁石体であつて、しかもRとして資源的に豊富な軽希土類元素を有効に使用できるものを得ることを目的とし、磁気特性としてはハードフェライトと同等以上のものを提供せんとするものであり、なお、好ましくは希土類コバルト磁石に匹敵する磁気特性を有するものを提供せんとするものである。

本発明者は、先に高価なSmやCoを含まない新しい高性能永久磁石としてFe・B・R系の磁気異方性焼結体から成る永久磁石を見出し本願と同一出願人により出願された(特願昭57-145072)。このFe・B・R系永久磁石はCoを含まず、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として25MGOeの極めて高いエネルギー積を示すことができることを示した点で優れたものである。このFe・B・R系永久磁石は従来のアルニコ磁石や希土類コバルト磁石に比して、より低いコストで高い特性を有する、即ちより高いコストパフォーマンスを与えるのでそれ自体として大きな有用性を有する。

(3)

従来のアルニコ系ないしR・Co系の永久磁石の約800℃のキュリー一点と比べてかなり低いものである。かくて、Fe・B・R三元系永久磁石は、従来のアルニコ系やR・Co系磁石に比し磁気特性の温度依存性が大きく、高温においては磁気特性の低下が生ずる。

本発明においてはこのFe・B・R三元系磁石の主成分たるFeの一部をCoで置換することにより、生成合金のキュリー点を上昇せしめ、温度特性を改善することができる。本発明者等の研究の結果によれば、前述のFe・B・R系磁石は約100℃以上の温度で使用するとその温度特性が劣化するため、約70℃以下の通常の温度範囲で使用する事が適当であることが判明した。そのため、各種の実験及び検討の結果、FeのCoによる置換がFe・B・R系永久磁石の温度特性の改善に有効であることを見出したものである。

Fe・B・R系におけるFeのCoによる置換においては、第1図に示す通り、Co置換量の増大に伴いTcは徐々に増大し、Rの種類によらず同様な

(5)

本発明者はさらに実験的努力を進めた結果、この三元系Fe・R・BのFeの一部をCoで置換すると共に、さらに他の少量元素X(Cu, P, C, Sの1種以上)を含有してもその含有量を所定値以下に限定することにより、ハードフェライトと同等以上の磁気特性を有し実用上十分に高いキュリー点を有する磁気異方性焼結体永久磁石が得られることが明らかとなつた。

即ち、本発明の永久磁石は、原子百分比において8~30%のR(但しRはYを包含する希土類元素の少くとも一種)、2~28%のB、下記元素Xの1種又は2種以上(但し2種以上含有の場合は合計4.0%以下)、Co 50%以下(但しCo 0%を除く)、及び残部Fe及び製造上不可避の不純物から成る磁気異方性焼結体であり、Xは、Cu 3.5%以下、S 2.0%以下、C 4.0%以下、及びP 3.5%以下の1種以上から成る。

前記Fe・B・R三元系永久磁石のキュリー一点は、特願昭57-145072に開示の通り一般に300℃前後、最高370℃である。このキュリー一点は、

(4)

傾向が確認される。Coの置換量はわずかでもTc増大に有効であり、置換量の調整により400~800℃の任意のTcをもつ合金が得られる。少量元素Xの含有はキュリー一点に対して特別の影響を与えず、第1図に示すFe・B・R三元系に対するCoの効果は、基本的にFe・B・R・X系に対しても妥当する。

少量元素XのCu, S, C, P等は、工業的にFe・Co・B・R系磁石を製造する場合原料、製造工程等に起因して含有されることが多々ある。例えばFeBを原料に用いた場合S, Pが含有されることが多く、Cは粉末冶金プロセスにおける有機バインダ(成形助剤)の残滓として含有されることが多い。これらの少量元素Xの影響は、本発明により、第2図に示す通りその含有量の増大に伴つて残留磁束密度Brが低下する傾向を示すことが認められた。その結果、原子百分比(以下他に明記しない場合同じ)にてS 2.0%以下、(4.0%以下、P 3.0%以下且つS, P, C合計で4%以下においてハードフェライト(Br約4KG)と同等以上の特性

(6)

が得られる。

また、Xとして、Cuは純度の低い安価な原料鉄中に多量に含まれておりCuは3.5%以下含むことができ、かつX(S, C, P, Cu)の合計は4%以下とすることにより、ハードフェライトと同等以上のBrが得られる。XとしてS, C, P, Cuの二種以上を含む場合のBr特性は、夫々単独の場合の特性を成分比に応じて合成したものになる。

本発明のFe-Co-B-R-X組成の中Fe, B, Rは、同一出願人の出願になる特願昭57-145072号に開示のFe-B-R基本三元系から成る永久磁石の組成と基本的に同じ範囲を有する。即ち、Bは2%未満では保磁力 iH_c は1 KOe以上が得られず又Bは2.8%をこえとハードフェライトの残留磁束密度 Br 約4 KG以上にはすることはできない。R 8%未満では保磁力を1 KOe以上とすることができずまたRは3.0%をこえと燃えやすく工業的取扱、製造上困難となり、且製品コストの上昇を招来するので好ましくない。

本発明においてはCoを含有することによりFe-

(7)

2.3%以下、かつS, C, P, Cu合計3.0%以下の場合(XをS, C, P, Cuの2種以上とした場合)である。

また、この合金は、溶解、鋳造、粉砕、成形、焼結の方法によつて処理することにより、良好な磁気特性を有する実用永久磁石体となる。しかし、従来慣用の他の方法、例えば、アルニコ磁石等の製造に用いられる溶解、鋳造、時効処理の方法によつては保磁力が全く出現せず、他の多くの方法でも目的とする結果は得られないことが実験によつて確められている。

本発明の永久磁石はRとしては資源的に豊富な軽希土類を用いることができ、必ずしもSmを必要とせず或いはSmを主体とする必要もないので原料が安価であり、きわめて有用である。

本発明の永久磁石に用いる希土類元素RはYを包含し、軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、そのうち一種以上を用いる。即ちこのRとしては、Nd, Pr, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Lu及びYが包含される。Rとしては、

(9)

4B: R系永久磁石の温度特性を改善する上さらにその他の利点を保持する。又、希土類元素Rとして資源的に豊富なNdやPrなどの軽希土類を用いて高い磁気特性を発現する。このため、本発明のCo置換Fe-B-R-X系磁石は、従来のR-Co磁石と比較すると、資源的、價格的いずれの点においても有利であり、磁気特性の上からもさらに優れたものが得られる。

一般に、Fe合金への、Coの添加の際Co添加量の増大に従いキュリー点(T_c)が上昇するものと下降するものと両方が認められている。そのためFeをCoで置換することは、一般的には複雑な結果を生来しその結果の予測は困難である。例えば RFe_2 化合物のFeをCoで置換して行くとCo量の増大に伴い T_c はまず上昇するがFeを $1/2$ 置換した $R(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 付近で極大に達しその後低下してしまう。また Fe_2B 合金の場合には、FeのCoによる置換により T_c は単調に低下する。

さらに、本発明の好ましい態様は以上の範囲が、S 1.0%以下、C 3.0%以下、P 2.0%以下、Cu

(8)

軽希土類をもつて足り、特にNd, Prが好ましい。また通例Rのうち一種をもつて足りるが、実用上は二種以上の混合物(ミツシユメタル、ジジム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくともよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するもので差支えない。

B(ホウ素)としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl, Si, C等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石体は、既述の8~30%R、2~28%B、Co50%以下、残部Fe(原子百分率)において、保磁力 $H_c \geq 1$ KOe、残留磁束密度 $Br > 4$ KGの磁気特性を示し、最大エネルギー積(BH)maxはハードフェライト(~4 MGOe程度)と同等以上となる。

軽希土類をRの主成分(即ち全R中軽希土類50原子%以上)とし、1.1~2.4%R、3~2.7%B、X 2.5%以下(Cu 2.0%以下、S 1.5%以下、C 2.5%以下、P 2.0%以下)Co 50%以下、残部

Feの組成は、最大エネルギー積(BH) max ≥ 5 MGOeを示し、好ましい範囲である。

最も好ましくは、軽希土類をRの主成分とし、12~20% R、4~24% B、X 2.0%以下(S 1.0%以下、C 2.0%以下、P 1.5%以下、Cu 1.0%以下)、Co 50%以下、残部Feの組成であり、最大エネルギー積(BH) max ≥ 10 MGOeを示し、(BH) max は最高25 MGOe以上に達する。

本発明の永久磁石は、良好な角形性を示し(第2図参照)、既述の通り好ましい範囲内においては、希土類コバルト磁石に匹敵する高い磁気特性を示すものである。

本発明の上記少量元素Xのうち、P、Sについては、焼結時の焼結温度を下げる効果があつて焼結が容易となり、本発明の範囲内での含有により、ハードフェライト以上の磁気特性が確保され有利である。Cの含有は焼結温度をやゝ上昇気味であるが、既述の通り、粉末冶金法で一般的に用いられる有機バインダーからのカーボンが完全に消失しなくてもよいので製造工程上有利である。

(11)

R-X系永久磁石も同様な焼結体として得られる。即ち、合金を溶解、鋳造し、鋳造合金を粉末化した後磁界中にて成形し焼結することにより永久磁石が得られる。

本発明のCo添加Fe-B-R磁石は既述の通りCoを含有しないFe-B-R三元系磁石と比較して良好な温度特性を示し、Brはほぼ同程度、iHcは同等或いは少し低いが、Co添加により角形性が改善されるため、(BH) max は同等か或いはそれ以上である。

又、CoはFeに比べて耐食性を有するので、耐食性も付与される。

以下本発明の態様及び効果について、実施例に従つて説明する。但し実施例及び記載の態様は、本発明をこれらに限定するものではない。

実施例

原料として、下記のものを用い、永久磁石の原子組成が第1、2表になるように原料を秤量したあと高周波誘導炉により溶解を行い得られた1 Kgインゴットを粗粉碎しさらにボールミルにより1

さらに、本発明のFe-Co-B-R-X系永久磁石においてはTi 4.5%以下、Ni 8%以下、Bi 5%以下、V 9.5%以下、Nb 12.5%以下、Ta 10.5%以下、Cr 8.5%以下、Mo 9.5%以下、W 9.5%以下、Mn 8%以下、Al 9.5%以下、Sb 2.5%以下、Ge 7%以下、Sn 3.5%以下、Zr 5.5%以下及びHf 5.5%の少くとも1種以上を含有してもよい。

なお、上記少量元素Xの所定の含有は、純度の低い原料の使用を可能とし、かつ安価に製造可能とするので工業上極めて有利であり、少量元素Xの制御によつて、Fe-Co-B-R-X系の高残留磁化、高保磁力、高エネルギー積を有する磁気異方性焼結体永久磁石が安定した品質をもつて提供される。

以上、本発明はFe-Co-B-R-X系永久磁石で高残留磁化、高保磁力、高エネルギー積を有し、かつ、残留磁化の温度特性のすぐれた磁気異方性焼結体永久磁石を実現したもので、工業的にきわめて高い価値をもつものである。

先に説明したFe-B-R系永久磁石は、磁気異方性焼結体として得られるが、本発明のFe-Co-B-

(12)

~30 μ mに粉碎した。

Fe:純度99.9重量%以上の電解鉄

Co:純度99.9重量%以上の電解コバルト

B:フェロボロン合金(B 19.4重量%含有)及び純度99重量%の純ボロン

R:純度99.7重量%以上

S:99重量%以上

P:フェロP(P 26.7重量%含有)

C:99重量%以上

Cu:99.9重量%以上の電解Cu

この粉末を約10 KOeの磁界中で配向し1.5 Ton/cm²の圧力で成形したのち1000℃~1200℃の不活性ガス雰囲気中または真空中で1~2時間焼結し、放冷を行つた後得られた磁石の特性を第1~2表に示す。第1、2表において試料№1~33は本発明例であり、試料№34~35は比較例である。

(13)

(14)

第 1 表

試料 No	組 成	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
1	Nd ₁₅ Fe _{71.5} Co ₅ BaP _{0.5}	10.6	8.9	25.9
2	Nd ₁₀ Fe _{60.5} Co ₂₀ BaP _{0.5}	6.9	2.4	5.0
3	Pr ₁₅ Fe ₅₇ Co ₁₇ BaP ₁	8.5	7.9	15.9
4	Nd ₁₅ Fe ₆₉ Co ₁₀ BaP ₁	9.5	5.1	16.3
5	Nd ₁₅ Fe ₇₁ Co ₅ BaP ₁	10.3	10.2	24.7
6	Nd ₁₂ Pr ₆ Fe ₈₂ Co ₂₀ BaP ₁	8.9	9.3	18.7
7	Nd ₁₅ Fe ₇₀ Co ₅ BaP ₂	7.2	6.2	8.2
8	Nd ₁₅ Fe _{71.5} Co ₅ BaCo _{0.5}	12.0	6.7	26.0
9	Nd ₁₀ Fe _{60.5} Co ₂₀ BaCo _{0.5}	6.5	2.2	5.2
10	Pr ₁₅ Fe _{57.5} Co ₁₀ BaCo _{0.5}	8.6	5.5	17.0
11	Nd ₁₅ Fe ₆₉ Co ₁₀ BaP ₁	9.3	5.2	17.2
12	Nd ₁₅ Fe ₇₁ Co ₅ BaC ₁	11.7	6.7	22.7
13	Nd ₁₂ Pr ₆ Fe ₈₂ Co ₂₀ BaC ₁	10.4	6.7	20.9
14	Nd ₁₅ Fe ₇₀ Co ₅ BaC ₂	10.1	5.3	19.6
15	Pr ₁₅ Fe ₆₇ Co ₁₀ BaC ₂	8.6	4.8	12.6
16	Nd ₁₅ Fe _{71.5} Co ₅ BaS _{0.5}	8.8	9.6	17.1
17	Nd ₁₀ Fe _{60.5} Co ₂₀ BaS _{0.5}	5.9	2.3	4.8
18	Pr ₁₅ Fe _{66.5} Co ₁₀ BaS _{0.5}	8.4	6.3	15.4
19	Nd ₁₅ Fe _{67.5} Co ₁₀ BaSi _{1.2}	7.2	8.5	6.1

05

さらに原子百分率でNd 15 原子%, Ba 8 原子%, Co 5 原子%, 残部 Fe から成る磁石合金組成において配合原料を変えて、磁石合金中の少量元素 X (P, C, S, Cu) を変化させて、磁石合金中の P, C, S, Cu 量と残留磁束密度との関係を第 2 図に示す。

第 1, 2 表、第 2 図より Br は X の増大に伴って低下するが、C 4%, P 3.5%, S 2.5%, Cu 3.5% をこえると Br が 4 KG (ハードフェライトの Br に相当) より小さくなること分かる。

なお第 1, 2 表には軽希土類である Nd について多数掲げているが希土類としては 2 種以上含有しても有用であるということはいうまでもない。

次に X として P, S, C, Cu が夫々 0.5 原子% 入った Nd₁₅Fe_{71.5}Co₅BaP_{0.5}, Nd₁₅Fe_{71.5}Co₅BaS_{0.5}, Nd₁₅Fe_{71.5}Co₅BaC_{0.5} 及び Nd₁₅Fe_{71.5}Co₅BaCu_{0.5} 合金の初磁化減磁曲線を第 3 図に示す。いずれも良好な角形性を示す。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は (77 - k) Fe · k Co · 8 Ba · 15 Nd

07

第 2 表

試料 No	組 成	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
20	Nd ₁₅ Fe _{70.5} Co ₅ BaSi _{1.2}	7.4	10.1	6.5
21	Nd ₁₅ Fe ₇₀ Co ₅ BaS ₂	4.8	5.1	4.3
22	Pr ₁₅ Fe ₆₁ Co ₁₀ BaS ₂	4.6	5.2	4.2
23	Nd ₁₅ Fe _{71.5} Co ₅ BaCu _{0.5}	11.7	4.2	20.7
24	Nd ₁₀ Fe _{60.5} Co ₂₀ BaCu _{0.5}	5.3	2.1	4.6
25	Pr ₁₅ Fe _{69.5} Co ₁₀ BaCu _{0.5}	9.3	3.8	12.1
26	Nd ₁₅ Fe ₆₈ Co ₁₀ BaCu ₁	10.4	3.1	9.4
27	Nd ₁₅ Fe ₇₁ Co ₅ BaCu ₁	10.5	3.0	12.3
28	Nd ₁₂ Pr ₆ Fe ₈₂ Co ₂₀ BaCu ₁	10.2	3.2	11.1
29	Nd ₁₅ Fe ₇₀ Co ₅ BaCu ₂	8.4	2.4	7.3
30	Nd ₁₅ Fe ₇₁ Co ₅ BaP _{0.5} S _{0.5}	8.1	7.5	14.9
31	Nd ₁₇ Fe ₆₃ Co ₂₀ BaP ₁ C ₂	7.0	4.8	10.3
32	Nd ₁₄ Fe ₆₇ Co ₁₀ BaP _{0.5} Cu _{0.5}	10.1	5.9	22.4
33	Nd ₁₈ Fe ₆₇ Co ₅ BaP _{0.5} Cu _{0.5} Si ₁	5.8	5.9	4.8
34	Nd ₁₅ Fe ₆₁ Co ₁₀ BaP ₅	2.0	0.7	1.0 以下
35	Nd ₁₅ Fe ₆₈ Co ₁₀ BaS ₈	2.4	3.0	1.0 以下

09

において Co の原子百分比 k とキュリー点 T_c との関係を示すグラフ、

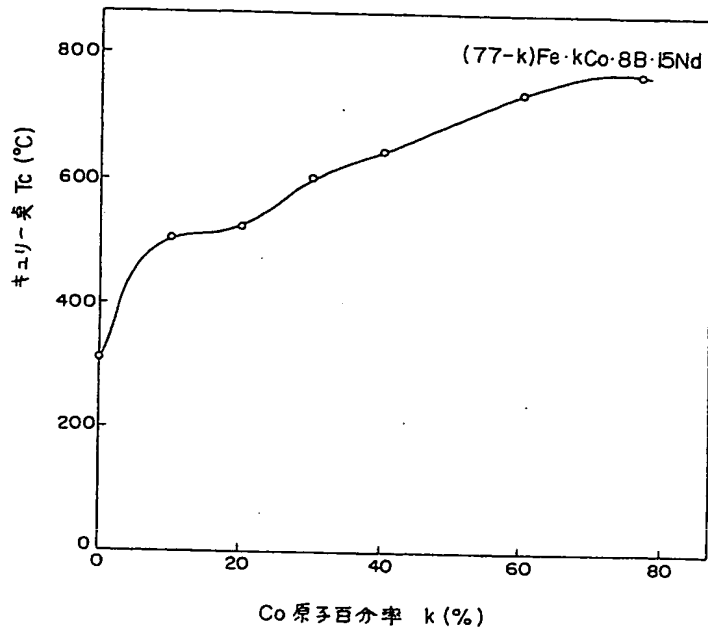
第 2 図は、本発明の実施例 Nd₁₅Fe_{72-2a}Co₅BaX_a において X の原子百分率 a (横軸) に対する残留磁化 Br (縦軸 KG) の変化を示すグラフ、

第 3 図は本発明の実施例の初磁化・減磁曲線を示すグラフ (横軸磁界 KOe, 縦軸磁化 KG) を夫々示す。

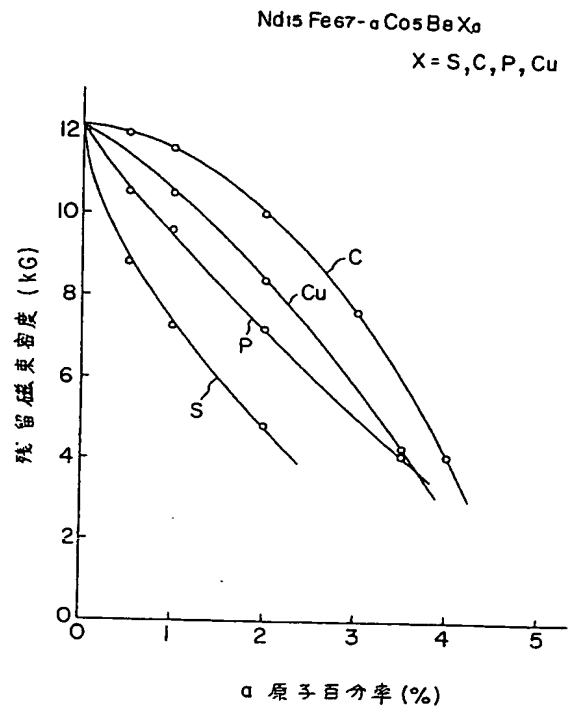
出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 弁理士 加藤 朝 通

第 1 図



第 2 図



第 3 図

